

13 T  
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference FP00-0118-00	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/03604	International filing date (day/month/year) 02 June 2000 (02.06.00)	Priority date (day/month/year) 03 June 1999 (03.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23G 5/032		
Applicant NICCA CHEMICAL CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 15 November 2000 (15.11.00)	Date of completion of this report 19 February 2001 (19.02.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03604

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03604

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

The document cited in the ISR neither describes nor suggests that the surfactant contained in a detergent composition to be mixed with and used in a petroleum solvent has a solubility of 10 or more in light oil at a temperature of 25°C.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
 [PCT 18 条、PCT 規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 FP00 - 0118 - 00	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/03604	国際出願日 (日.月.年) 02.06.00	優先日 (日.月.年) 03.06.99
出願人 (氏名又は名称) 日華化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。  
 この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23G 5/032

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23G 5/032

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2000

日本国登録実用新案公報 1994-2000

日本国実用新案登録公報 1996-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A P	JP, P2000-1680A, A (ソフトード工業株式会社), 7. 1月. 2000 (07. 01. 2000) (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 07. 00

国際調査報告の発送日

08.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000 年 12 月 14 日 (14.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/75400 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23G 5/032 (MUKOGAWA, Youichi) [JP/JP]. 佐野 寛 (SANO, Yutaka) [JP/JP]; 〒910-8670 福井県福井市文京四丁目 23 番 1 号 日華化学株式会社内 Fukui (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03604
- (22) 国際出願日: 2000 年 6 月 2 日 (02.06.2000) (74) 代理人: 長谷川芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目 6 番 12 号 大倉本館 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (30) 優先権データ:  
特願平 11/156546 1999 年 6 月 3 日 (03.06.1999) JP (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日華化学株式会社 (NICCA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒910-8670 福井県福井市文京四丁目 23 番 1 号 Fukui (JP).
- (72) 発明者; および (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
- (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ): 向川 陽一

[続葉有]

(54) Title: DETERGENT COMPOSITION FOR PETROLEUM REFINING APPARATUS

(54) 発明の名称: 石油精製装置用洗浄剤組成物

(57) Abstract: A detergent composition for petroleum refining apparatuses which is to be mixed with a petroleum solvent when the inside of a petroleum refining apparatus is cleansed with the solvent in the absence of water, characterized by containing a surfactant which has a solubility in gas oil at 25°C of 10 or higher. By using the detergent composition together with a petroleum solvent, the petroleum solvent rapidly penetrates into fouling ingredients to produce a sufficient cleansing effect. As a result, the cleansing efficiency can be significantly improved and the time required for cleansing the inside of a petroleum refining apparatus can be considerably shortened.

(57) 要約:

本発明による石油精製装置用洗浄剤組成物は、石油精製装置の内部を石油系溶剤により非水系で洗浄する際に、石油系溶剤に混合して用いられるものであって、軽油に対する温度 25℃における溶解度が 10 以上である界面活性剤を含有することを特徴とする。この石油精製装置用洗浄剤組成物を石油系溶剤とともに用いることにより、石油系溶剤が汚れ成分に迅速に浸透される。これにより、十分な洗浄効果を発現させることができる。その結果、洗浄効率を格段に向上でき、石油精製装置内の洗浄時間を大幅に短縮することが可能となる。

WO 00/75400 A1

WO 00/75400 A1



LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開 類:

— 国際調査報告書

## 明細書

### 石油精製装置用洗浄剤組成物

#### 技術分野

- 5       本発明は、石油精製装置用洗浄剤組成物に関する。

#### 背景技術

- 10       石油精製装置の運転に伴い、その装置を構成する熱交換器、配管、加熱炉、脱塩装置等（以下、まとめて「石油精製装置」という）の内部には、石油の一部が熱によって高分子化して生じる重質油分や、装置内壁の金属の劣化によって生じるスラッジ等の汚れ成分（以下、まとめて「汚れ成分」という）が付着する。

- 15       このような汚れ成分が石油精製装置内に蓄積すると、石油精製効率が低下するおそれがあり、これを防止するために、石油精製装置の内部は定期的に洗浄される。このときの洗浄方法としては、一般に、ジェット水による水洗浄が広く用いられてきたが、洗浄時間を短縮するための方法として、近年、界面活性剤水溶液や石油系溶剤を石油精製装置内に循環させて洗浄する方法が提案されている。

#### 発明の開示

- 20       しかし、上記の界面活性剤水溶液を用いる方法では、洗浄によって大量に発生する廃水の処理に膨大な手間とコストが掛かる傾向にある。しかも、その割に、洗浄効果は十分なものではなかった。一方、上記の石油系溶剤を用いる方法では、沈着して塊状になった汚れ成分に対して、該石油系溶剤が十分に浸透しない。このため、必ずしも十分な洗浄効果が得られなかった。このように、いずれの方法によっても、十分に満足できる洗浄効率の向上及び洗浄時間の短縮を達成することができなかった。

- 25       そこで、本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、石油系溶剤

とともに用いることにより十分な洗浄効果を発現することができ、洗浄効率を向上させて石油精製装置内の洗浄時間を短縮できる石油精製装置用洗浄剤組成物を提供することを目的とする。

5 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、洗浄に用いる石油系溶剤中に特定の界面活性剤を混合することにより、石油系溶剤への重質油分やスラッジの溶解性が向上されることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の石油精製装置用洗浄剤組成物は、石油精製装置の内部を石油系溶剤により非水系で洗浄する際に、その石油系溶剤に混合して用いられるものであって、軽油に対する温度 25℃における溶解度が 10 以上である界面活性剤を含有することを特徴とする。

10 このような本発明の石油精製装置用洗浄剤組成物（以下、「洗浄剤組成物」という）においては、界面活性剤の界面活性能により、この界面活性剤が含まれる石油系溶剤が汚れ成分に対して速やかに浸透する。これにより、汚れ成分中の重質油分の石油系溶剤への溶解が助長され、かつ、汚れ成分中の固化したスラッジが石油系溶剤へ良好に分散される。その結果、石油系溶剤の十分な洗浄効果が奏され、洗浄効率を向上できる。

15 しかも、上記界面活性剤は、石油系溶剤への溶解性に極めて優れているので、石油系溶剤と非常によく混合されて良好な界面活性作用が奏される。したがって、洗浄効率を一段と高めることが可能となる。

20 また、本発明の洗浄剤組成物は、テルペン系化合物を更に含有して成ると好適である。テルペン系化合物は、汚れ成分中の重質油分の溶解性に極めて優れた化合物であるとともに、上記界面活性剤との相溶性にも優れている。よって、洗浄剤組成物自体に汚れ成分が十分に溶解されるとともに、界面活性剤の界面活性能が十分に発揮される。したがって、洗浄効率が更に向上される。

25 加えて、テルペン系化合物が界面活性剤との相溶性に優れるので、界面活性剤の粘性が大きいときには、テルペン系化合物と混合することにより、洗浄剤組成

物の粘性を小さくすることができる。その結果、石油精製装置内への洗浄剤組成物の注入が極めて容易となる。

さらに、洗浄剤組成物中の界面活性剤の含有割合が5～80重量%であり、洗浄剤組成物中のテルペン系化合物の含有割合が20～95重量%であると、すなわち、界面活性剤とテルペン系化合物との混合比が重量比で5：95～80：20であるとより好適である。

界面活性剤とテルペン系化合物との混合比がこのような範囲内にあると、石油系溶剤を一層速やかに汚れ成分へ浸透させることができる。また、テルペン系化合物の含有量が相対的に減少することに起因する洗浄剤組成物自体の溶媒能の低下を防止できる。

またさらに、本発明による洗浄剤組成物は、石油系溶剤が軽質油であり、この石油系溶剤（軽質油）に上述の洗浄剤組成物を0.5～20重量%溶解せしめて成るものであると一層好ましい。換言すれば、本発明の洗浄剤組成物は、石油系溶剤としての軽質油に上述した洗浄剤組成物が添加されたものであってもよく、その添加割合が、軽質油に対して0.5～20重量%であることが望ましい。

洗浄剤組成物の含有量（使用量又は添加量）をこのような範囲に維持すると、汚れ成分中の重質油分の石油系溶剤への溶解を確実に助長することができる。また、この場合、汚れ成分に含まれるスラッジの石油系溶剤への分散を確実に促進することが可能となる。さらに、洗浄効率の飽和を防止でき、コストに見合う以上の洗浄効果を得ることができる。つまり、コストパフォーマンスを向上できる利点がある。

なお、本発明において、界面活性剤の溶解度を規定するための溶媒としての「軽油」とは、日本工業規格JIS K 2204で規定される「1号軽油」である。また、本発明における界面活性剤の軽油に対する「溶解度」とは、界面活性剤が軽油100gに対して透明に溶解する限度をグラム数で表した数値である。さらに、本発明における「軽質油」とは、石油留分のうち、いわゆる重質留分（A～

C重油、残油)以外の軽質留分及び中質留分、例えば、灯油、軽油、L C O ( Light Cycle Oil ) 等であり、沸点が100～330℃の石油留分を表すものである。

またさらに、「非水系」とは、洗浄の際に、意図的に水を加えないことを意味し、石油精製装置内に蓄積した汚れ成分中に水分が存在するか否かは問わない。さらにまた、洗浄剤組成物中に若干の水分が含まれることにより、石油系溶剤に若干の水分が混入されても構わない。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。本発明の洗浄剤組成物は、軽油に対する温度25℃における溶解度が10以上である界面活性剤を含有しており、石油精製装置の内部を石油系溶剤により非水系で洗浄する際に、該石油系溶剤に混合して用いられる。

この石油系溶剤としては、汚れ成分を溶解又は分散しうる石油系の溶媒であればよく、例えば、軽質油を好ましく用いることができる。また、界面活性剤の上記溶解度が10未満であると、石油系溶剤、特に、軽質油と十分に相溶し難くなる傾向にある。この場合には、汚れ成分の軽質油への溶解、又は、汚れ成分中の固化したスラッジ等の軽質油への分散が良好に行われない傾向にある。

上記界面活性剤としては、例えば、石油スルホネート、レシチン、ソルビタンエステル類、脂肪酸エステル類、アルキルエーテル系非イオン、アルキルアリアルエーテル系非イオン等が挙げられ、これらに属する化合物又は成分を、単独で又は二種以上混合して用いることができる。

これらのなかで、石油スルホネートは、石油留分の硫酸精製の際に副生する炭化水素のスルホン酸混合物等であり、例えば、スルホール400、同430、同465、同500（松村石油（株）製；登録商標）が市販されている。

また、レシチンとしては、例えば、大豆レシチン、卵レシチン等が挙げられ、市場での供給安定性及び経済性の観点からは、大豆レシチンが好ましい。しかも、



大豆レシチンは、固着した汚れ成分への浸透性とスラッジの分散性に優れており、洗淨性能向上の観点から特に有利である。

さらに、ソルビタンエステル類としては、例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリラウレート、ソルビタントリオレート、ソルビタントリステアレート等が挙げられる。これらのなかでは、ソルビタンモノオレート及びソルビタントリオレートが好ましく用いられる。これらは、その取扱が平易であるとともに、固着した汚れ成分への浸透性とスラッジの分散性に優れているので、洗淨性能向上の観点から好ましいものである。

また、上記のソルビタンエステルに炭素数2～4を有するアルキレンオキシドを付加した化合物もソルビタンエステル類として挙げられ、アルキレンオキシドの付加量としては、1～3モルであることが好ましい。この付加量が3モルを超えると、石油系溶剤への溶解性が低下する傾向にある。

これらのソルビタンエステル類のなかでは、特に、エチレンオキシドを1～2モル付加したソルビタンエステルが、金属劣化で生じたスラッジ分の分散性向上に極めて有効であることから、特に好ましく用いられる。これは、エチレンオキシドの適量が付加されることにより、ソルビタンエステル類が有する若干の親水性が僅かに程よく高められ、スラッジ中の金属イオン又は金属化合物と石油系溶剤の相溶性が向上されることによると考えられる。ただし、作用はこれに限定されない。

また、脂肪酸エステル類としては、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレート、グリセリンジラウレート、グリセリンジオレート、グリセリントリオレート等、又は、ヒマシ油、ヤシ油、大豆油、菜種油等の植物油等が挙げられる。

これらのなかでは、グリセリンモノオレート、グリセリンジオレート、グリセリントリオレート、ヒマシ油を用いると好ましい。これらは、その取扱が平易で

あるとともに、固着した汚れ成分への浸透性とスラッジの分散性に優れており、洗淨性能向上の観点から好ましいものである。

さらに、ソルビタンエステル類と同様に、上記の脂肪酸エステルに炭素数 2 ～ 4 を有するアルキレンオキサイドを付加した化合物も脂肪酸エステル類として挙げられる。アルキレンオキサイドの付加量としては、1 ～ 3 モルであることが好ましい。この付加量が 3 モルを超えると、石油系溶剤への溶解性が低下する傾向にある。

これらの脂肪酸エステル類のなかでは、特に、エチレンオキサイドを 1 ～ 2 モル付加した脂肪酸エステルが、金属劣化で生じたスラッジ分の分散性向上に極めて有効であることから、特に好ましく用いられる。これは、上述したソルビタンエステル類の場合と同様に、脂肪酸エステル類が有する若干の親水性が僅かに程よく高められ、スラッジ中の金属イオン又は金属化合物と石油系溶剤の相溶性が向上されることによると考えられる。ただし、作用はこれに限定されない。

また、上述したアルキルエーテル系非イオンとしては、炭素数 10 ～ 18 のアルコールに、炭素数 2 ～ 4 のアルキレンオキサイドを 1 ～ 5 モル付加した化合物が挙げられる。さらに、アルキルアリールエーテル系非イオンとしては、オクチルフェノールやノニルフェノールに炭素数 2 ～ 4 のアルキレンオキサイドを 1 ～ 5 モル付加した化合物が挙げられる。

そして、これらの界面活性剤のうち、ソルビタンエステル類、脂肪酸エステル類、アルキルエーテル系非イオン、アルキルアリールエーテル系非イオンとしては、親水性油性バランス値（以下、「HLB 値」という）が、好ましくは 1 ～ 10 であるものが好適である。

界面活性剤の HLB 値が上記下限値未満の場合には、汚れ成分中の親水性成分（例えば、スラッジ中の金属、金属化合物等）との親和性が十分ではなくなる傾向にある。これに対し、この HLB 値が上記上限値を超えると、石油系溶剤及び後述するテルペン系化合物への溶解が不十分となる傾向にある。なお、ここにい

うHLB値とは、グリフィンのHLBの値をいう（以下同様）。

また、本発明の洗浄剤組成物は、上記界面活性剤に加えて、重質油分を溶解することが可能な化合物を更に含有していると好ましい。このような化合物としては、界面活性剤との相溶性の観点から、テルペン系化合物が特に好ましい。

5 このテルペン系化合物としては、例えば、モノテルペン化合物、セスキテルペン化合物、ジテルペン化合物、トリテルペン化合物等が挙げられ、これらの内では、モノテルペン化合物が好ましい。

10 モノテルペン化合物としては、例えば、d-リモネン、水添リモネン、 $\beta$ -ピネン、ミルセン、テレピネン、カンフェン、トリシクレン、ターピノーレン等のテルペン炭化水素、リナロール、ミルセノール、メントール、ゲラニオール、ターピネオール、ボルネオール、水添ターピネオール等のテルペンアルコールが挙げられ、これらのテルペン系化合物のうち一種を単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

15 また、これらのテルペン系化合物のなかでは、石油系溶剤の溶解力を向上するのに極めて優れているd-リモネンが好ましい。さらに、石油系溶剤として高沸点のものを使用して高温洗浄を行うと、汚れ成分の粘性が低下し、固着した汚れ成分が剥離されやすくなるとともに、石油系溶剤への汚れ成分の溶解や分散が促進される。そして、このときに用いられる界面活性剤及びテルペン系化合物は、沸点が150℃以上であるものが望ましい。

20 さらに、洗浄剤組成物中の上記界面活性剤の含有割合は5～80重量%であり、同テルペン系化合物の含有割合は20～95重量%であると一層好ましい。すなわち、界面活性剤とテルペン系化合物との混合比は、重量比で5：95～80：20であると一層好ましい。

25 この混合比が5：95未満となると、界面活性剤の不足によって石油系溶剤が汚れ成分に速やかに浸透し難くなる傾向にある。一方、この混合比が80：20を超えると、界面活性は高められるものの、テルペン系化合物量が相対的に減少

し洗浄剤組成物自体の溶媒能が低下する。そして、結果として洗浄効果が飽和する傾向にある。

またさらに、本発明の洗浄剤組成物は、軽質油に上述の洗浄剤組成物を 0.5 ~ 20 重量%溶解せしめて成るものであると更に一層好ましい。すなわち、本発明による洗浄剤組成物は、軽質油に上述した洗浄剤組成物が添加されたものであってもよく、その添加割合が、軽質油に対して 0.5 ~ 20 重量%であることが望ましい。

この洗浄剤組成物の使用量（添加割合）が 0.5 重量%未満であると、石油系溶剤を汚れ成分へ十分に浸透させ難くなり、かつ、汚れ成分の石油系溶剤への溶解性及び分散性が十分に高められない傾向にある。一方、この使用量が 20 重量%を超えると、洗浄効率は多少高められるものの、ほぼ飽和する傾向となり、コストに見合う以上の洗浄効果が得られないことがある。

また、本発明の洗浄剤組成物を用いて石油精製装置を洗浄する方法（手順）としては、例えば、次のような手順が挙げられる。まず、石油系溶剤を混合槽に収容し、この混合槽に本発明の洗浄剤組成物を所定の濃度範囲となるように添加する。次いで、これらをよく混合し、石油系溶剤に洗浄剤組成物を溶解させる（洗浄剤組成物の添加量が上述の好適範囲内であれば、この混合液も本発明の洗浄剤組成物となる）。洗浄剤組成物を含むこの石油系溶剤を更に加熱した後、洗浄対象の石油精製装置内に注入する。そして、ポンプ等によって石油精製装置内で石油系溶剤を循環させる。

また、他の手順としては、加熱した石油系溶剤を先に石油精製装置内に所定量注入して循環させた状態で、所定の濃度範囲となる量の本発明の洗浄剤組成物を石油精製装置内に追加注入してもよい。

このような本発明の洗浄剤組成物によれば、界面活性剤の界面活性能により、石油系溶剤が汚れ成分に対して速やかに浸透し、汚れ成分中の重質油分の石油系溶剤への溶解が助長され、かつ、汚れ成分中のスラッジが石油系溶剤へ良好に分

散される。よって、石油系溶剤の十分な洗浄効果が奏され、洗浄効率を向上させることができる。その結果、洗浄時間を従来に比して短縮できる。

また、上記界面活性剤が灯油等の軽質油に対する溶解性に極めて優れており、石油系溶剤と非常によく混合されて良好な界面活性作用が奏されるので、洗浄効率を一段と高めることが可能となる。したがって、洗浄時間を大幅に短縮することが可能となる。

さらに、洗浄剤組成物がテルペン系化合物を更に含有する場合には、テルペン系化合物が汚れ成分中の重質油分等の溶解性に極めて優れており、かつ、界面活性剤との相溶性にも優れることから、洗浄剤組成物自体に汚れ成分を十分に溶解できる。そして、界面活性剤の界面活性能を十分に発揮させることが可能となる。したがって、洗浄効率を一層向上させることができ、洗浄時間を飛躍的に短縮することが可能となる。

またさらに、テルペン系化合物が界面活性剤との相溶性に優れるので、界面活性剤の粘性が大きいときには、テルペン系化合物と混合することにより、洗浄剤組成物の粘性を小さくすることができる。その結果、石油精製装置内への洗浄剤組成物の注入が極めて容易となり、洗浄時の作業性を向上できる。

さらにまた、界面活性剤及びテルペン系化合物として沸点150℃以上のものを用いると、石油系溶剤として高沸点のものを使用して高温洗浄を行うことが可能となる。このようにすれば、汚れ成分の粘性を低下させることができ、固着した汚れ成分が剥離されやすくなるとともに、石油系溶剤への汚れ成分の溶解や分散が促進される。したがって、洗浄効率を更に一層向上させることが可能となる。

加えて、洗浄剤組成物中の界面活性剤とテルペン系化合物との混合比が重量比で5:95~80:20とされているので、石油系溶剤を一層速やかに汚れ成分へ浸透させることができる。また、テルペン系化合物量が相対的に減少することによる洗浄剤組成物自体の溶媒能の低下を防止できる。その結果、洗浄剤組成物の汚れ成分に対する溶解能と界面活性剤の界面活性能とを十分に発現させること

ができる。したがって、洗浄効率を更に一層向上できる。

また、石油系溶剤中に洗浄剤組成物を 0.5～20 重量％溶解せしめた（添加した）場合には、汚れ成分中の重質油分の石油系溶剤への溶解を確実に助長することができる。しかも、汚れ成分中のスラッジの石油系溶剤への分散を確実に促進することが可能となる。これらにより、十分な洗浄効率を確実に達成できる。さらに、洗浄効率の飽和をも防止できるので、コストに見合う以上の洗浄効果が得られる。

#### [実施例]

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 〈テストピースの作製〉

実際に洗浄対象となる石油精製装置内に付着した汚れ成分が多様であることを想定し、以下のようにして、アスファルト（汚れ成分）の付着量が異なるテストピースを作製した。

まず、冷間圧延鋼板（50mm×25mm×厚さ1.6mm）にアスファルトを 0.1g 塗布したものを複数用意した。これらを 350℃のホットプレート上に置き、1 分間、5 分間及び 10 分間焼き付けを行い、3 種のテストピースを得た（焼き付け時間が長くなるほどアスファルト分が固化して洗浄が困難になると考えられる。）。以下、焼き付け時間が 1 分、5 分及び 10 分のものを、それぞれ、テストピース①、②及び③と記す。

また、アスファルトを塗布する前、及び、アスファルトを塗布して焼き付けた後のテストピースの乾燥重量を測定し、両者の差をとることにより、テストピースに付着したアスファルトの重量 W1 を測定した。

#### 〈洗浄試験〉

まず、金属製ポット（容量 120cc）に、洗浄剤組成物を添加した軽油若しくは同灯油、又は、軽油のみ（それぞれ 100cc）と、テストピース 1 枚を入れて

密閉した後、この金属製ポットを130℃の恒温槽に入れた。次いで、この金属製ポットを横回転させて金属製ポット内に液流を発生させた状態で、恒温槽内に1～3時間保持した。その後、金属製ポットを恒温槽から外してテストピースを取り出した。さらに、テストピースに付着した余分な油分を拭き取った後、180℃の乾燥機で1時間乾燥させた。

冷却後、このテストピースの重量を測定した。この重量と、上記〈テストピースの作製〉で測定したアスファルトを塗布する前のテストピースの乾燥重量との差から、洗浄後にテストピースに残留したアスファルトの重量W2を算出した。そして、以下に示す関係式(1)；

$$\text{洗浄率 (\%)} = 100 - (W2 / W1) \times 100 \quad \dots (1)$$

により洗浄率を算出した。

#### 〈実施例1～10〉

下記表1に示す界面活性剤(詳細を表2に示す)とテルペン系化合物とを、表1中の配合比によって混合し、実施例1～10の洗浄剤組成物を得た。

表 1

	洗浄剤組成物の組成及び配合比 (テルペン系化合物／界面活性剤＝重量％／重量％)
実施例 1	d-リモネン／石油スルホネート＝50／50
実施例 2	d-リモネン／大豆レシチン＝50／50
実施例 3	d-リモネン／ソルビタントリオレート＝50／50
実施例 4	d-リモネン／ヒマシ油＝50／50
実施例 5	d-リモネン／石油スルホネート＝70／30
実施例 6	d-リモネン／大豆レシチン＝60／40
実施例 7	$\beta$ -ピネン／大豆レシチン 50／50
実施例 8	$\beta$ -ピネン／ソルビタントリオレート＝30／70
実施例 9	なし／大豆レシチン＝0／100
実施例 10	なし／ソルビタントリオレート＝0／100

5

表 2

	使用製品名	軽油に対する 溶解度[25℃]	H L B 値
石油スルホ ネート	スルホール 500 (松村石油(株)製)	30以上	—
大豆レシチン	レシチン D X (日清製油(株)製)	30以上	—
ソルビタン トリオレート	—	30以上	1.8
ヒマシ油	精製ヒマシ油 (伊藤製油(株)製)	30以上	—



## 〈洗浄試験結果〉

実施例 1 ～ 10 で得た洗浄剤組成物を、石油系溶剤としての軽油又は灯油に対して、表 3 に示す濃度となるように添加して溶解し、得られた洗浄剤組成物溶液を用いて上記テストピースを洗浄した。得られた結果を表 3 に示す。

5

表 3

	テスト ピース	石油系 溶 剤	洗浄剤 組成物	添加量	洗浄時間	洗浄率
洗浄例 1	②	軽油	実施例 1	5 %	1 時間	7 0 %
洗浄例 2	②	軽油	実施例 2	5 %	1 時間	7 2 %
洗浄例 3	②	軽油	実施例 3	5 %	1 時間	6 9 %
洗浄例 4	②	軽油	実施例 4	5 %	1 時間	6 4 %
洗浄例 5	②	軽油	実施例 5	5 %	1 時間	7 1 %
洗浄例 6	②	軽油	実施例 6	5 %	1 時間	7 3 %
洗浄例 7	②	軽油	実施例 7	5 %	1 時間	6 6 %
洗浄例 8	②	軽油	実施例 8	5 %	1 時間	6 5 %
洗浄例 9	②	軽油	実施例 9	5 %	1 時間	6 2 %
洗浄例 10	②	軽油	実施例 10	5 %	1 時間	6 0 %
比較 洗浄例 1	②	軽油	—	—	1 時間	4 7 %
洗浄例 11	③	軽油	実施例 2	3 %	2 時間	5 2 %
洗浄例 12	③	軽油	実施例 3	3 %	2 時間	5 0 %
比較 洗浄例 2	③	軽油	—	—	2 時間	3 4 %
洗浄例 13	①	灯油	実施例 1	1 0 %	1 時間	9 9 %
洗浄例 14	①	灯油	実施例 1	1 0 %	2 時間	1 0 0 %
洗浄例 15	①	灯油	実施例 1	1 0 %	3 時間	1 0 0 %

表3において、洗浄例1～15は、実施例1～10の洗浄剤組成物を使用してテストピースを洗浄した結果であり、比較洗浄例1及び2は石油系溶剤を単独で使用してテストピースを洗浄した結果である。

まず、テストピース②を使用した比較洗浄例1と洗浄例9及び10とを対比した。すると、比較洗浄例1における洗浄率が47%であったのに対し、洗浄例9及び10における洗浄率はそれぞれ60%及び62%であり、実施例による洗浄率の有意な向上が認められた。この結果より、大豆レシチン（界面活性剤）を含む洗浄剤組成物が混合された軽油（石油系溶剤）を用いると、従来の軽油のみで洗浄した場合に比して、洗浄性能が明らかに向上されることが確認された。

また、テルペン系化合物を含む洗浄例1～8における洗浄率は、64%～73%と更に高い数値を示した。この結果より、界面活性剤及びテルペン系化合物を含む洗浄剤組成物が混合された軽油（石油系溶剤）を用いると、従来の軽油のみを用いた場合に比して、洗浄効果が一段と向上されることが確認された。

次に、テストピース③を使用した比較洗浄例2と洗浄例11及び12とを対比した。すると、比較洗浄例2における洗浄率が34%であったのに対して、洗浄例11及び12における洗浄率はそれぞれ52%及び50%であった。この結果より、本発明の洗浄剤組成物が混合された軽油（石油系溶剤）は、極めて固着の度合いが強いアスファルト（汚れ成分）に対しても、良好な洗浄効果を奏することが確認された。

また、テストピース④を使用した洗浄例13～15における洗浄率は99%～100%であった。この結果より、本発明の洗浄剤組成物が混合された灯油（石油系溶剤）は、固着の程度が弱いアスファルト（汚れ成分）をほぼ完全に除去できることが確認された。

これらの試験結果より、本発明による洗浄剤組成物を石油系溶剤とともに用いると、汚れ成分の固着の程度に左右されることなく、すなわち、多様な付着形態の汚れ成分に対して、十分な洗浄効果が得られることが理解される。

### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の石油精製装置用洗浄剤組成物によれば、石油系溶剤とともに用いることにより十分な洗浄効果を発現でき、洗浄効率を格段に向上して石油精製装置内の洗浄時間を大幅に短縮することが可能となる。

5

## 請求の範囲

1. 石油精製装置の内部を石油系溶剤により非水系で洗浄する際に、該石油系溶剤に混合して用いられる洗浄剤組成物であって、

5 軽油に対する温度 25℃における溶解度が 10 以上である界面活性剤を含有する、ことを特徴とする石油精製装置用洗浄剤組成物。

2. テルペン系化合物を更に含有して成る、ことを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の石油精製装置用洗浄剤組成物。

10 3. 当該石油精製装置用洗浄剤組成物中の前記界面活性剤の含有割合が 5～80 重量%であり、

当該石油精製装置用洗浄剤組成物中の前記テルペン系化合物の含有割合が 20～95 重量%である、

ことを特徴とする請求の範囲第 2 項記載の石油精製装置用洗浄剤組成物。

4. 前記石油系溶剤が軽質油であり、

15 前記軽質油に、請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれか一項に記載の石油精製装置用洗浄剤組成物を、0.5～20 重量%溶解せしめて成る、ことを特徴とする石油精製装置用洗浄剤組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C23G 5/032

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C23G 5/032Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A P	JP, 2000-1680, A (Sofutado Kogyo K.K.), 07, January, 2000 (07.01.00) (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 July, 2000 (27.07.00)Date of mailing of the international search report  
08 August, 2000 (08.08.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03604

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 23 G 5/032

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 23 G 5/032

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A P	JP, 2000-1680, A (ソフトード工業株式会社), 7. 1月. 2000 (07. 01. 2000) (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 07. 00

国際調査報告の発送日

08.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 24 January 2001 (24.01.01)	
International application No. PCT/JP00/03604	Applicant's or agent's file reference FP00-0118-00
International filing date (day/month/year) 02 June 2000 (02.06.00)	Priority date (day/month/year) 03 June 1999 (03.06.99)
Applicant MUKOGAWA, Youichi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 15 November 2000 (15.11.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
 \_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Henrik Nyberg
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**